

Catalyst layer edge protection for enhanced MEA durability in PEM fuel cells

Publication number: DE10393467 (T5)

Publication date: 2005-12-01

Inventor(s): SOMPALLI BHASKAR [US]; GASTEIGER HUBERT [US];
LITTEER BRIAN A [US]

Applicant(s): GEN MOTORS CORP [US]

Classification:

- **International:** H01M4/88; H01M4/88; H01M4/92; H01M8/10; H01M8/24;
H01M4/86; H01M4/88; H01M4/90; H01M8/10; H01M8/24;
(IPC1-7): H01M8/10; H01M8/02; H01M8/24

- **European:** H01M4/86B; H01M4/88; H01M4/92; H01M8/10B2

Application number: DE20031093467T 20031006

Priority number(s): US20020266965 20021008; WO2003US31414 20031006

Also published as:

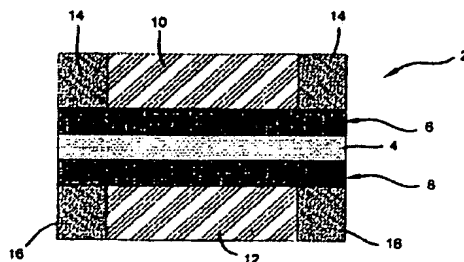
US2004067407 (A1)
US6861173 (B2)
US2005058881 (A1)
US2005271929 (A1)
WO2004034501 (A2)

more >>

Abstract not available for DE 10393467 (T5)

Abstract of corresponding document: **US 2004067407 (A1)**

A membrane electrode assembly comprising an ionically conductive member and an electrode, wherein the electrode is a smooth, continuous layer that completely covers and supports the ionically conductive member. The electrode further comprises a central region and a peripheral region, wherein a gradient of electrochemically active material exists between the central region and the peripheral region such that a content of the electrochemically active material is greater in the central region than the peripheral region.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 93 467 T5 2005.12.01

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/034501**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **103 93 467.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2003/031414**
(86) PCT-Anmeldetag: **06.10.2003**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **22.04.2004**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **01.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **H01M 8/10**
H01M 8/02, H01M 8/24

(30) Unionspriorität:
10/266,965 **08.10.2002** **US**

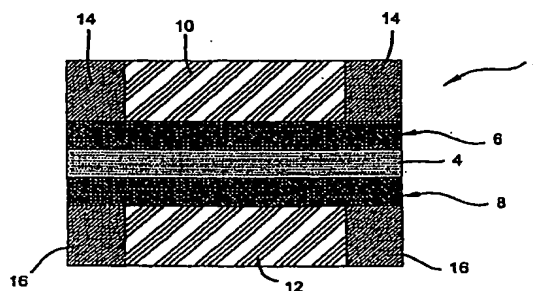
(71) Anmelder:
General Motors Corp. (n.d.Ges.d. Staates
Delaware), Detroit, Mich., US

(74) Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München

(72) Erfinder:
Sompalli, Bhaskar, Rochester, N.Y., US; Gasteiger,
Hubert, Rochester, N.Y., US; Litterer, Brian A.,
Henrietta, N.Y., US

(54) Bezeichnung: **Schutz für einen Rand einer Katalysatorschicht zur verbesserten MEA-Haltbarkeit in PEM-Brennstoffzellen**

(57) Hauptanspruch: Anordnung für eine Brennstoffzelle, mit:
einer ionenleitenden Membran mit einer Hauptfläche;
einer Elektrode benachbart der Hauptfläche mit einer Umfangsausdehnung, die im Wesentlichen gleich der der Hauptfläche ist, wobei die Elektrode ein Zentralgebiet und ein Umfangsgebiet umfasst;
wobei das Zentralgebiet einen Binder und eine erste Gruppe von Partikeln umfasst und das Umfangsgebiet einen Binder und eine zweite Gruppe von Partikeln umfasst, und wobei die erste Gruppe von Partikeln mit Katalysator versehen ist und die zweite Gruppe von Partikeln keinen Katalysator aufweist oder einen Katalysatorgehalt aufweist, der kleiner als der Katalysatorgehalt der ersten Gruppe von Partikeln ist.



Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Brennstoffzellen und insbesondere eine Membranelektrodenanordnung für eine Brennstoffzelle.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Brennstoffzellen sind als eine Energiequelle für Elektrofahrzeuge und andere Anwendungen vorgeschlagen worden. Eine derartige Brennstoffzelle ist die PEM-Brennstoffzelle (d.h. Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle), die eine so genannte "Membranelektrodenanordnung" (MEA) mit einem dünnen Festpolymerelektrolyten umfasst, der ein Paar Elektroden (d.h. eine Anode und eine Kathode) auf entgegengesetzten Seiten des Membranelektrolyten umfasst. Die MEA ist schichtartig zwischen planaren Gasverteilungselementen angeordnet.

[0003] Die Elektroden besitzen im Vergleich zu den Membranelektrolyten typischerweise eine kleinere Oberfläche, so dass Ränder des Membranelektrolyten von den Elektroden nach außen vorstehen. An diesen Rändern des Membranelektrolyten sind Flächendichtungen oder Dichtungselemente angeordnet, um die Elektroden um den Umfang herum einzurahmen. Aufgrund der Beschränkungen hinsichtlich Fertigungstoleranzen sind die Dichtungen, die MEA wie auch Gasverteilungselemente nicht geeignet eng ausgerichtet. Somit besteht ein Bedarf nach einer verbesserten Anordnung dieser Elemente.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Die vorliegende Erfindung sieht eine Membranelektrodenanordnung mit einem ionenleitenden Element und einer Elektrode vor, wobei die Elektrode eine relativ glatte kontinuierliche Schicht ist, die das ionenleitende Element im Wesentlichen vollständig bedeckt und dieses stützt. Die Elektrode umfasst ein Zentralgebiet und ein Umfangsgebiet, wobei zwischen dem Zentralgebiet und dem Umfangsgebiet ein Gefälle von elektrochemisch aktivem Material vorhanden ist, so dass ein Gehalt des elektrochemisch aktiven Materials in dem Zentralgebiet größer als an dem Umfangsgebiet ist. Bei einer Ausführungsform umfasst das aktive Gebiet polymere Ionomerpartikel und mit Katalysator versehene Kohlenstoffpartikel, und das Umfangsgebiet umfasst die polymeren Ionomerpartikel und nicht mit Katalysator versehene Kohlenstoffpartikel. Bei einer bevorzugten Ausführungsform umfassen der zentrale Bereich bzw. Umfangsbereich jeweilige Materialien mit zumindest einer Eigenschaft, die in etwa gleich ist, nämlich zumindest eine aus: ähnlicher Zugfestigkeit, ähnlichem Nicht-Standard-Modul, ähnlicher Bruch-

dehnung, ähnlicher relativer Dichte, ähnlicher Wasseraufnahme und ähnlicher linearer Ausdehnung. Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung wird eine erste Tinte, die die Bestandteile des aktiven Gebietes umfasst, auf eine Membran aufgebracht, und anschließend wird eine zweite Tinte, die die Bestandteile des Umfangsgebietes umfasst, aufgebracht, bevor die erste Tinte aushärtet oder trocknet. Somit wird ein Zwischengebiet gebildet, das einen Katalysatorgehalt zwischen dem des aktiven und des Umfangsgebietes aufweist, wenn sich die Tinten mischen oder Partikel dazwischen wandern. Wie zu sehen ist, ist die somit gebildete Elektrodenschicht über die Fläche der Membran kontinuierlich. Somit werden Spannungen, die durch Flächendichtungen oder Dichtungselemente nach dem Stand der Technik erzeugt werden, vermieden.

[0005] Weitere Anwendungsgebiete der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend detaillierter beschrieben. Es sei zu verstehen, dass die detaillierte Beschreibung wie auch spezifische Beispiele, während sie die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung angeben, nur zu Zwecken der Veranschaulichung und nicht dazu bestimmt sind, den Schutzbereich der Erfindung zu beschränken.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0006] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden nur beispielhaft unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, in welchem:

[0007] Fig. 1 eine Schnittansicht einer Membranelektrodenanordnung gemäß einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist;

[0008] Fig. 2 eine Schnittansicht einer Membranelektrodenanordnung nach dem Stand der Technik ist;

[0009] Fig. 3a eine Schnittansicht einer Membranelektrodenanordnung gemäß einer ersten und zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, wobei die Anoden- und Kathodenelektroden an einem ionenleitenden Element angeordnet sind;

[0010] Fig. 3b eine Schnittansicht einer Membranelektrodenanordnung gemäß einer ersten und zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, wobei die Anoden- und Kathodenelektroden an Gasdiffusionsmedien angeordnet sind;

[0011] Fig. 4 eine perspektivische Explosionsdarstellung einer Membranelektrodenanordnung gemäß einer ersten und zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist;

[0012] Fig. 5a eine Schnittansicht einer Membranelektrodenanordnung gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, wobei die

Anoden- und Kathodenelektroden an einem ionenleitenden Element angeordnet sind;

[0013] **Fig. 5b** eine Schnittansicht einer Membranelektrodenanordnung gemäß einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, wobei auch ein Harz dazu verwendet werden kann, Ränder der Diffusionsmedien zu beschichten; und

[0014] **Fig. 6** ein Diagramm eines durchschnittlichen Zellenpotentials in Abhängigkeit der Laufzeit ist, das eine MEA nach dem Stand der Technik mit einer MEA gemäß der ersten Ausführungsform vergleicht.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0015] Die folgende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen ist lediglich beispielhafter Natur und nicht dazu bestimmt, die Erfindung, ihre Anwendung bzw. ihren Gebrauch zu beschränken.

[0016] **Fig. 1** ist eine Schnittansicht einer Membranelektrodenanordnung (MEA) gemäß der vorliegenden Erfindung. Wie in **Fig. 1** gezeigt ist, umfasst die MEA 2 ein ionenleitendes Element 4, das zwischen eine Anodenelektrode 6 und eine Kathodenelektrode 8 geschichtet ist. Die MEA 2 ist ferner durch ein Paar elektrisch leitender Elemente 10 und 12 oder Gasdiffusionsmedien 10 und 12 schichtartig angeordnet. Die Gasdiffusionsmedien 10 und 12 sind um den Umfang herum durch rahmenförmige Flächendichtungen bzw. Dichtungen 14 und 16 umgeben. Die Flächendichtungen 14 und 16 wie auch die Diffusionsmedien 10 und 12 können, müssen jedoch nicht, an das ionenleitende Element 4 und/oder die Elektroden 6 und 8 laminiert sein.

[0017] Das ionenleitende Element 4 ist bevorzugt ein Festpolymerelektrolyt und bevorzugt eine PEM. Das Element 4 wird hier auch als eine Membran bezeichnet. Bevorzugt besitzt das ionenleitende Element 4 eine Dicke im Bereich von etwa 10 µm – 100 µm und am bevorzugtesten eine Dicke von etwa 25 µm. Polymere, die für derartige Membranelektrolyte geeignet sind, sind in der Technik gut bekannt und in den U.S. Patenten Nr. 5,272,017 und 3,134,697 wie auch an anderen Stellen in der Patent- und Nicht-Patent-Literatur beschrieben. Es sei jedoch angemerkt, dass die Zusammensetzung des ionenleitenden Elementes 4 eines der protonenleitenden Polymere, die in der Technik herkömmlich verwendet werden, umfassen kann. Bevorzugt werden perfluorierte Sulfonsäurepolymere, wie beispielsweise NAFION® verwendet. Ferner kann das Polymer der ausschließliche Bestandteil der Membran sein, mechanisch stützende Fasern aus einem anderen Material umfassen oder kann mit Partikeln (wie beispielsweise Silika, Zeolithen oder anderen ähnlichen Partikeln) vermischt sein. Alternativ dazu kann das

Polymer oder Ionomer in den Poren eines anderen Materials getragen sein.

[0018] In der Brennstoffzelle der vorliegenden Erfindung ist das ionenleitende Element 4 eine für Kationen durchlässige protonenleitende Membran mit H⁺-Ionen als dem mobilen Ion, wobei das Brennstoffgas Wasserstoff (oder Reformat) ist und das Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft ist. Die Gesamtzellenreaktion ist die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser, und die jeweiligen Reaktionen an der Anode und Kathode sind $H_2 = 2H^+ + 2e^-$ (Anode) und $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$ (Kathode).

[0019] Die Zusammensetzung der Anodenelektrode 6 und der Kathodenelektrode 8 umfasst bevorzugt elektrochemisch aktives Material, das in einem Polymerbinder verteilt ist, der ähnlich dem ionenleitenden Element 4 ein protonenleitendes Material, wie beispielsweise NAFION® ist. Das elektrochemisch aktive Material umfasst bevorzugt mit Katalysator beschichtete Kohlenstoff- oder Graphitpartikel. Die Anodenelektrode 6 und die Kathodenelektrode 8 umfassen bevorzugt Platin-Ruthenium, Platin oder andere Pt/Übergangsmetalllegierungen als Katalysator. Obwohl die Anode 6 und die Kathode 8 in den Figuren mit gleicher Größe gezeigt sind, sei angemerkt, dass es nicht außerhalb des Schutzzumfangs der Erfindung liegt, dass die Anode 6 und Kathode 8 verschiedene Größen besitzen können (d.h. die Kathode größer als die Anode ist oder umgekehrt). Eine bevorzugte Dicke der Anode und Kathode liegt im Bereich von etwa 2 – 30 µm und am bevorzugtesten bei etwa 10 µm.

[0020] Die Gasdiffusionsmedien 10 und 12 wie auch Flächendichtungen 14 und 16 können beliebige in der Technik bekannte Gasdiffusionsmedien bzw. Dichtungen sein. Bevorzugt sind die Gasdiffusionsmedien 10 und 12 Kohlenstoffpapiere, Kohlenstoffgewebe oder Kohlenstoffschäume mit einer Dicke im Bereich von etwa 50 – 300 µm. Die Flächendichtungen 14 und 16 sind typischerweise von elastomerer Beschaffenheit, können jedoch auch Materialien umfassen, wie beispielsweise Polyester und PTFE. Jedoch können die Flächendichtungen 14 und 16 aus einem beliebigen Material bestehen, das zum Abdichten der Membranelektrodenanordnung 2 geeignet ist. Eine bevorzugte Dicke der Flächendichtungen 14 und 16 beträgt in etwa $\frac{1}{2}$ der Dicke der Gasdiffusionsmedien 10 und 12 bis etwa dem $1\frac{1}{2}$ -fachen der Dicke der Gasdiffusionsmedien 10 und 12.

[0021] Gemäß einer ersten Ausführungsform der in **Fig. 1** gezeigten Erfindung sind die Anodenelektrode 6 und die Kathodenelektrode 8 an entgegengesetzten Flächen des ionenleitenden Elementes 4 angeordnet, so dass das ionenleitende Element 4 vollständig bedeckt wird. Durch die Anordnung der Elektroden 6 und 8, so dass das ionenleitende Element 4 vollständig bedeckt ist, wird ein Schutz für das ionen-

leitende Element 4 vor einem Durchstechen durch die Fasern der porösen Gasdiffusionsmedien 10 und 12 vorgesehen. Überdies wird durch das Anordnen der Elektroden 6 und 8, so dass das ionenleitende Element 4 vollständig bedeckt ist, eine mechanische Abstützung über die gesamte Oberfläche des ionenleitenden Elementes 4 vorgesehen.

[0022] Vor einer weiteren Beschreibung der Erfindung ist es nützlich, das bei der Konstruktion nach dem Stand der Technik beschriebene Problem hier besser zu erläutern.

[0023] Die MEA 24 nach dem Stand der Technik, wie in Fig. 2 gezeigt ist, umfasst Elektroden 26 und 28 mit einer wesentlich kleineren Oberfläche im Vergleich zu dem Membranelektrolyten 30, so dass Ränder 32 des Membranelektrolyten 30 von den Elektroden 26 und 28 nach außen vorstehen. An diesen Rändern 32 des Membranelektrolyten 30 ruhen Nebendichtungen 34 und 36, die so angeordnet sind, dass sie die Elektroden 26 und 28 umgeben. Die Gasdiffusionsmedien 38 und 40 sitzen auf den Nebendichtungen 34 und 36. Die Flächendichtungen 42 und 44 umgeben die Gasdiffusionsmedien 38 und 40.

[0024] Aufgrund der Schwierigkeit beim Herstellen enger Toleranzen ist ein Spalt 50 zwischen der Elektrode 26 und der Nebendichtung 34 vorgesehen. Ein ähnlicher Spalt 52 ist zwischen der Elektrode 28 und der Nebendichtung 36 vorgesehen. Diese Spalte 50, 52 dienen als dynamisches Gelenk, das ein Biegen der Membran 32 zulässt. Eine derartige Gelenkwirkung führt zu Spannungen und Rissen, Auftrennungen oder Löchern. Dies führt auch zu Spannung, wenn die Druckkraft, die auf die Membran 32 wirkt, sich aufgrund einer derartigen Höhendifferenz unterscheidet. Wenn beispielsweise die Nebendichtung 34 oder 36 höher als die der Elektrode 26 oder 28 ist, werden die Druckkräfte auf die Nebendichtung 34 oder 36 zu hoch, und, wenn die Nebendichtung 34 oder 36 kürzer als die Elektrode 26 oder 28 ist, werden die Druckkräfte auf die Elektrode 26 oder 28 zu hoch. Somit bewirkt die im Stand der Technik typische Anordnung einen kleinen Spalt, der zwischen den Nebendichtungen 34 und 36 und den Elektroden 26 und 28 ausgebildet ist. Dieser kleine Spalt führt dazu, dass ein kleiner Anteil des Membranelektrolyten 32 nicht gestützt wird. Wenn ferner die Nebendichtungen 34 und 36 dicker als die Elektroden 26 und 28 sind, bilden diese eine "Stufe", auf der die Gasdiffusionsmedien 38 und 40, die typischerweise aus porösem Graphit- bzw. Kohlenstoffpapier bestehen, ruhen. Die Gasdiffusionsmedien 38 und 40 unterstützen eine Verteilung von Reaktandengasen H_2 und O_2 über die Elektroden 26 und 28 und leiten Strom von den Elektroden 26 und 28 an Stege der elektrisch leitenden bipolaren Platten (nicht gezeigt). Um die elektrische Leitfähigkeit zwischen den Gasdiffusionsmedien 38 und 40 und Elektroden 26 und

28 zu erleichtern, muss die Membranelektrodenanordnung 24 daher unter hohem Druck komprimiert werden. Dies übt eine hohe Spannung auf den nicht gestützten Abschnitt des Membranelektrolyten 32 aus, was zur Folge haben kann, dass sich dort kleine Nadellöcher oder Risse entwickeln können. Die Nadellöcher werden auch durch die Kohlenstoff- oder Graphitfasern der Diffusionsmedien 38 und 40 bewirkt, die den Membranelektrolyten 32 durchstechen. Diese Nadellöcher und Risse bewirken, dass die Brennstoffzelle kurzgeschlossen wird und ein geringeres Zellenpotential erzeugt.

[0025] Es sei angemerkt, dass, obwohl die Nebendichtungen 34 und 36 in Fig. 2 unterhalb der Flächendichtungen 42 und 44 dargestellt sind, die Nebendichtungen 34 und 36 nicht unbedingt verwendet werden müssen. Genauer können nur Flächendichtungen 42 und 44 vorhanden sein, die direkt auf den Membranelektrolyten 30 aufgebracht sind. Dennoch wären aufgrund von Herstellungstoleranzen Spalte 50 und 52 vorhanden, und daher wäre der Membranelektrolyt 30 immer noch ungestützt und einer übermäßigen Spannung bei Kompression in einem Stapel ausgesetzt.

[0026] Demgemäß stellt eine gleichförmige mechanische Abstützung des ionenleitenden Elementes 4, das ein sehr empfindliches Material darstellt und durch die vorliegende Erfindung vorgesehen wird, eine erhebliche Verbesserung vor, die mögliche Änderungen der Druckkraft auf das ionenleitende Element 4 verringert, wodurch die Wahrscheinlichkeit von Rissen und einem Brechen verringert wird. Wenn ein perfluoriertes Sulfonsäurepolymer, wie beispielsweise NAFION®, verwendet wird, wird überdies eine lineare Ausdehnung des ionenleitenden Elementes 4 ein Problem. Insbesondere in Anwesenheit von Wasser können perfluorierte Sulfonsäurepolymere, wie beispielsweise NAFION®, eine Wasseraufnahme von bis zu 50 % und eine lineare Ausdehnung besitzen, die zwischen 15 und 50% liegt (15 %, wenn das Element 4 unbeschränkt ist, und bis zu 50 %, wenn das Element 4 auf Bewegungen in nur einer Abmessung beschränkt ist (das letztgenannte ist der Fall für MEAs, die in einem Brennstoffzellenstapel eingebaut sind)). Wenn die Gesamtreaktion der Brennstoffzelle als ein Produkt Wasser erzeugt, kann dieses "Aufschwellen" des ionenleitenden Elementes 4 zur Folge haben, dass das ionenleitende Element 4 um seine Ränder herum ungestützt bleibt.

[0027] Wenn die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 derart angeordnet werden, dass sie die gesamte Oberfläche des ionenleitenden Elementes 4 vollständig bedecken (siehe Fig. 1), ist diese lineare Ausdehnung jedoch beschränkt, und daher bleibt das ionenleitende Element 4 über seine gesamte Fläche gestützt. Wie oben beschrieben ist, bestehen die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 aus mit

Katalysator beschichteten Kohlenstoff- oder Graphitpartikeln, die in einem Polymerbinder eingebettet sind, der ähnlich dem ionenleitenden Element 4 ein protonenleitendes Material ist, wie beispielsweise NAFION®. Obwohl ein Polymer- oder Ionomerbinder verwendet wird, wie beispielsweise NAFION®, führt das Anschwellen des Binders zu keinen größeren Abmessungsänderungen der Elektroden, da das Ionomer in der Elektrode sich in die Poren in der Elektrode ausdehnen kann (ein typischer Porenvolumenanteil von Elektroden beträgt $50 \pm 25 \%$).

[0028] Die Kohlenstoff- oder Graphitpartikel schwellen in der Anwesenheit von Wasser nicht an, sind sehr porös und besitzen eine große Oberfläche. Wenn die Anode 6 und Kathode 8 in der feuchten Brennstoffzelle befeuchtet werden, schwillt der Binder an und füllt die Poren zwischen dem Kohlenstoff oder Graphit. Da der anschwellende Binder die Poren der Kohlenstoff- oder Graphitpartikel füllt, ist eine lineare Ausdehnung der Elektroden 6 und 8 beschränkt. Somit ist, wenn die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 an die gesamte Oberfläche des ionenleitenden Elementes 4 angehaftet sind, die lineare Ausdehnung des ionenleitenden Elementes 4 in der Ebene ebenfalls beschränkt.

[0029] Ferner sei zu verstehen, dass die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 über das ionenleitende Element 4 als kontinuierliche glatte Schicht angeordnet sind, die eine im Wesentlichen flache Oberfläche für die anderen Elemente der MEA 2 vorsehen, die darauf ruhen. Dies ist nützlich, da, wenn Elemente, wie beispielsweise die Diffusionsmedien 10 und 12 und Flächendichtungen 14 und 16 zusammen mit der MEA 2 (siehe [Fig. 1](#)) in einer Brennstoffzelle komprimiert werden, um die elektrische Leitfähigkeit der in der elektrochemischen Reaktion der Brennstoffzelle erzeugten Elektronen zu erleichtern und zu steigern, das ionenleitende Element 4 über seine gesamte Oberfläche hinweg einem gleichförmigen Druck ausgesetzt wird. Wenn das ionenleitende Element 4 über seine gesamte Fläche gleichförmigen Drücken ausgesetzt wird, werden größere Spannungen an dem ionenleitenden Element 4 vermieden. Somit werden auch die Risse und Nadellöcher, die sich entwickeln können und die Lebensdauer der MEA verkürzen und das Gesamtzellenpotential hemmen können, ebenfalls vermieden.

[0030] Obwohl mit Katalysator beschichtete Kohlenstoff- oder Graphitpartikel, die in einem protonenleitenden Binder, wie beispielsweise NAFION® verteilt sind, beschrieben und bevorzugt sind, besteht ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung darin, dass das ionenleitende Element 4 über seine gesamte Oberfläche den gleichen mechanischen Eigenschaften ausgesetzt wird. Somit liegt es nicht außerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung, die kohlenstoff- oder graphitgestützten Kataly-

satorpartikel und den protonenleitenden Binder durch andere Materialien zu setzen. Beispielsweise können elektrisch leitende Oxide und insbesondere elektrisch leitende Metalloxide als Trägermaterial für die katalytisch aktive Phase (beispielsweise Pt, Pt-Metalle, Pt-Legierungen etc.) anstatt Kohlenstoff verwendet werden, oder alternativ können nicht gestützte Katalysatoren (beispielsweise Pt-Schwarz, Pt-Metall-Schwarz etc.) verwendet werden.

[0031] Es ist ebenfalls vorzuziehen, dass die oben erwähnten Katalysatorträgermaterialien eine Partikelgröße von gleich oder weniger als $15 \mu\text{m}$ besitzen, in der Brennstoffzellenumgebung (d.h. einer sauren Umgebung mit anodischen Potentialen (0 V gegenüber RHE) in der Anwesenheit von H_2 , bei kathodischen Potentialen (1,2 V gegenüber RHE) in der Anwesenheit von Luft oder O_2 und Spuren von Fluorid) chemisch stabil sind und eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit bevorzugt gleich oder größer als die von Kohlenstoff- oder Graphitpartikeln besitzen.

[0032] Bei einer besonderen Abwandlung der ersten Ausführungsform kann es vorzuziehen sein, dass die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 jeweils ein Zentralgebiet 18 und ein Umfangsgebiet 20 umfassen, wie in den [Fig. 3a](#), [Fig. 3b](#) und [Fig. 4](#) gezeigt ist. Das Zentralgebiet 18 umfasst einen ersten Katalysatorgehalt, und das Umfangsgebiet 20, das das Zentralgebiet 18 einrahmt, umfasst einen zweiten Katalysatorgehalt, wobei der erste Katalysatorgehalt größer als der zweite Katalysatorgehalt ist. Genauer ist bevorzugt, dass das Zentralgebiet 18 der Anode 6 und Kathode 8 eine Katalysatorbeladung im Bereich von etwa $0,05\text{--}0,5 \text{ mg/cm}^2$ der katalytisch aktiven Phase (beispielsweise Pt) umfasst. Es ist besonders bevorzugt, dass das Zentralgebiet eine Katalysatorbeladung von etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ der katalytisch aktiven Phase (beispielsweise Pt) umfasst. Das Umfangsgebiet 20 umfasst bevorzugt eine Katalysatorbeladung, die kleiner als die der oben beschriebenen Bereiche ist, und umfasst am bevorzugtesten eine Katalysatorbeladung von Null.

[0033] Es besteht keine Beschränkung hinsichtlich dessen, wie die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 angeordnet werden müssen, um das ionenleitende Element 4 zu schützen und das Element 4 gleichförmigen mechanischen Eigenschaften auszusetzen. In [Fig. 3a](#) sind die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 mit dem Zentralgebiet 18 und dem Umfangsgebiet 20 an das ionenleitende Element 4 beschichtet, so dass das ionenleitende Element 4 vollständig bedeckt ist. Die Diffusionsmedien 10 und 12 ruhen auf der Anodenelektrode 6 und der Kathodenelektrode 8. Flächendichtungen 14 und 16 rahmen die Diffusionsmedien 10 und 12 ein und ruhen auch auf der Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8, um den Zusammenbau 2 abzudichten. Die Flächendichtungen 14 und 16 wie auch die Diffu-

sionsmedien 10 und 12 können, müssen jedoch nicht an die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 laminiert sein.

[0034] Im Gegensatz dazu kann, wie in Fig. 3b gezeigt ist, die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 auf die Diffusionsmedien 10 und 12 beschichtet werden. Die Flächendichtungen 14 und 16 sind nun so angeordnet, dass sie mit dem ionenleitenden Element 4 in Kontakt stehen. Die Diffusionsmedien 10 und 12, die die Anode 6 und Kathode 8 umfassen, können, müssen jedoch nicht an das ionenleitende Element 4 laminiert sein. Ferner können die Flächendichtungen 14 und 16, müssen jedoch, nicht an die Diffusionsmedien 10 und 12 laminiert sein.

[0035] Es sei zu verstehen, dass, wenn die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 auf die Membran 4 beschichtet sind, sich die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 nicht unbedingt an die Ränder der Membran 4 erstrecken, wie in Fig. 3a gezeigt ist. Genauer können die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 an die Membran 4 ähnlich der in Fig. 3b gezeigten Ausgestaltung beschichtet sein, wobei die Flächendichtungen 14 und 16 auch angeordnet sind, um mit dem ionenleitenden Element 4 in Kontakt zu treten.

[0036] Es sei ebenfalls angemerkt, dass eine definitive Grenze zwischen dem Zentralgebiet 18 und dem Umfangsgebiet 20 nicht unbedingt vorhanden sein muss, wie in den Fig. 3a, Fig. 3b und Fig. 4 gezeigt ist. Genauer sei zu verstehen, dass im Wesentlichen ein Gefälle zwischen dem Zentralgebiet 18 und dem Umfangsgebiet 20 vorhanden ist, so dass der Gehalt an Katalysator allmählich von einem größeren Gehalt in dem Zentralgebiet 18 zu einem geringeren Gehalt in dem Umfangsgebiet 20 verläuft. Dieses Gefälle ist über den Verlauf von beispielsweise 1 mm vorhanden.

[0037] Es sei ebenfalls angemerkt, dass ein anderer wichtiger Aspekt der Erfindung darin besteht, eine Ungleichmäßigkeit von Material in der Elektrode der Anode 6 und Kathodenelektrode 8 zu vermeiden. Genauer sollten die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 in dieser Variation jeweils als eine glatte kontinuierliche Schicht vorhanden sein, so dass das ionenleitende Element 4 einer Elektrodenschicht gegenüberliegt, die im Wesentlichen gleichförmige mechanische Eigenschaften über ihre gesamte Oberfläche aufweist, was das ionenleitende Element 4 vor Spannung, Überkompression, wie auch Durchstechen schützt. Überdies kann die Bearbeitung der MEA (wie beispielsweise Heißpressen zur über Abziehplättchenübertragung von Elektroden auf eine Membran) zur Herstellung von MEAs durch die Konstruktion nach dem Stand der Technik eine Schwächung der Katalysatorränder bewirken. Dies kann durch die Eigenschaft der Ionomermaterialien zu-

rückzuführen sein, bei hohen Temperaturen ($> 90^{\circ}\text{C}$) und hohem Druck zu fließen, was durch die Anwesenheit des vorstehenden Katalysatorrandes noch verschlimmert wird. Die Herstellung einer MEA ohne Rand durch Einführung eines Umfangs macht dies zu einem kleineren Problem.

[0038] Die Verwendung einer Elektrodenausgestaltung, bei der das Zentralgebiet 18 einen Katalysatorgehalt besitzt, der größer als ein Katalysatorgehalt des Umfangsgebietes 20 ist, sieht einen Vorteil darin vor, dass der teure Katalysator, der bevorzugt Metallkatalysatoren umfasst, wie beispielsweise Platin, Palladium, Titan, Ruthenium, Rhodium, Wolfram, Zinn oder Molybdän, nicht in Bereichen verwendet wird, bei denen die (elektro-) chemische Reaktion gehemmt oder nicht gewünscht ist. Ein derartiger Bereich ist an den Rändern der elektrisch leitenden Gasdiffusionsmedien 10 und 12 angeordnet.

[0039] Ein anderer Vorteil einer Konstruktion, bei der der Katalysatorgehalt in dem Umfangsgebiet 20 kleiner als in dem Zentralgebiet 18 ist, besteht darin, dass die Erzeugung von Wärme unterdrückt wird. Die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff in der Brennstoffzelle erzeugt zusätzlich zu Wasser Wärme. In einer Brennstoffzelle wird die Wärme, die durch die elektrochemische Reaktion (oder durch chemische Reaktion aufgrund entweder einer Gasdurchdringung durch die Membran oder Gasdurchquerung durch Nadellöcher in der Membran) erzeugt wird, von den porösen Gasdiffusionsmedien 10 und 12 weg transportiert. Bei der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erstrecken sich jedoch die Anoden- und Kathodenelektroden 6 und 8 von den Gasdiffusionsmedien 10 und 12 nach außen, um das empfindliche ionenleitende Element 4 vor Spannung und Durchstechen zu schützen. Obwohl die elektrochemischen Reaktionsraten in Gebieten außerhalb der Diffusionsmedien 10 und 12 (aufgrund schlechter elektrischer Leitung in der Ebene in den Elektroden) stark verringert sind, wird immer noch Wärme erzeugt, da der Katalysator immer noch vorhanden und den gasförmigen Reaktanden ausgesetzt ist. Da die gasförmigen Reaktanden Zugang zu dem Katalysator besitzen, läuft die elektrochemische Reaktion der Brennstoffzelle in dem Umfangsgebiet 20 immer noch weiter, was Wärme erzeugt; insbesondere in dem Fall kleiner Membrannadellöcher führt die Durchdringung von Reaktand (H_2 oder O_2) zu einer chemischen Reaktion, die Wärme erzeugt. Somit verringert eine Reduzierung des Katalysatorgehalts über ein Gefälle zwischen dem Zentralgebiet 18 und dem Umfangsgebiet 20 bevorzugt auf Null die Menge an erzeugter Wärme und unterdrückt diese.

[0040] Zu der Abwandlung der ersten Ausführungsform, die das Zentralgebiet 18 und das Umfangsgebiet 20 umfasst, ist anzumerken, dass verschiedene

Materialien für das Zentralgebiet 18 und das Umfangsgebiet 20 verwendet werden können, solange die mechanischen Eigenschaften jedes Gebietes im Wesentlichen gleich sind, so dass keine Uneinheitlichkeit in den Eigenschaften entlang der Oberflächen des ionenleitenden Elementes 4 auftritt.

[0041] Nun wird eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung anhand der Fig. 3a, Fig. 3b und Fig. 4 beschrieben. Wie bisher oben in der ersten Ausführungsform beschrieben und am besten in Fig. 3 gezeigt ist, umfassen die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 ein Zentralgebiet 18 und ein Umfangsgebiet 20. Das Zentralgebiet 18 umfasst bevorzugt ein elektrochemisch aktives Material, Kohlenstoff- oder Graphitpartikel und einen Ionomerbinde-der. Das Umfangsgebiet 20 umfasst auch Kohlenstoff- oder Graphitpartikel und ein Ionomer, enthält jedoch bei der zweiten Ausführungsform kein elektrochemisch oder chemisch aktives Material.

[0042] Eine Elektrodenausgestaltung, bei der das Umfangsgebiet 20 kein elektrochemisch aktives Material enthält, steigert die Wärmeleitfähigkeitseigenschaften des Umfangsgebiets 20 weiter. Da kein (elektro-) chemisch aktives Material in dem Umfangsgebiet 20 der zweiten Ausführungsform vorhanden ist, erfolgt keine (elektro-) chemische Reaktion in dem Umfangsgebiet 20. Somit wird in dem Umfangsgebiet 20 keine Wärme erzeugt. Das Umfangsgebiet 20 steigert jedoch wirksam die Leitung von Wärme weg von dem Zentralgebiet 18 der Elektroden 6 und 8, was den Betrieb der Brennstoffzelle steigert. Zusätzlich sieht das Umfangsgebiet auch einen Schutz der Membran 4 vor einem mechanischen Durchstechen durch die Diffusionsmedien 10 und 12 vor.

[0043] Beispielsweise kann das Zentralgebiet 18 und das Umfangsgebiet 20 (siehe Fig. 3 und 5) oder 22 (siehe Fig. 5) verschiedene Partikel und verschiedene Binder umfassen. Genauer kann ein partikulärer Stoff, wie beispielsweise Siliziumcarbid, Titandioxid, beliebige andere Keramiken oder andere Materialien, die eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit besitzen, die bevorzugt gleich oder größer als die von Kohlenstoff ist, anstelle von Kohlenstoff- oder Graphitpartikeln in dem Umfangsgebiet 20 oder 22 verwendet werden. Diese Partikel können, müssen jedoch nicht elektrisch leitend sein. Es ist auch vorzuziehen, dass dieser partikuläre Stoff eine Partikelgröße von gleich oder kleiner als 15 µm besitzt, in der Brennstoffzellenumgebung (d.h. in einer sauren Umgebung bei anodischen Potentialen (0 V gegenüber RHE) in der Anwesenheit von H₂, kathodischen Potentialen (1,2 V gegenüber RHE) in der Anwesenheit von Luft oder O₂ und Spuren von Fluorid) chemisch stabil ist und eine ausreichende Wärmeleitfähigkeit besitzt, die bevorzugt gleich oder größer als die von Kohlenstoff- oder Graphitpartikeln ist.

[0044] Ein Beispiel eines Binders, der in dem Umfangsgebiet 20 (siehe Fig. 3 und 5) oder Gebiet 22 (siehe Fig. 5) anstelle des protonenleitenden Binders verwendet werden kann, ist Polybenzimidazol (PBI). Andere Binder können ebenfalls geeignet sein, solange sie eine gute Anhaftung an der ionomeren Membran beibehalten, in der Brennstoffzellenumgebung (d.h. einer sauren Umgebung bei anodischen Potentialen (0 V gegenüber RHE) in der Anwesenheit von H₂, kathodischen Potentialen (1,2 V gegenüber RHE) in der Anwesenheit von Luft oder O₂ und Spuren von Fluorid) chemisch stabil sind, bis zu 150°C und bevorzugt bis zu 200°C thermisch stabil sind, bevorzugt aus Lösungen gießbar sind und eine gute Beibehaltung ihrer mechanischen Eigenschaften aufweisen, nachdem die gegossenen Filme Temperaturverläufe von bis zu 150°C aushalten mussten. Beispielsweise können Polymerbinder, wie beispielsweise PBI, Kynar, Polyester, Polyethylen und andere Polymerbinder, die für eine Brennstoffzellenumgebung geeignet sind, einheitlich verwendet werden.

[0045] Wie in dem Fall der ersten Ausführungsform können neben Kohlenstoff oder Graphit andere Materialien für das Zentralgebiet 18 und das Umfangsgebiet 20 verwendet werden, solange die mechanischen Eigenschaften jedes Gebietes im Wesentlichen die gleichen sind, so dass keine Uneinheitlichkeit in den Eigenschaften entlang der Oberflächen des ionenleitenden Elementes 4 auftritt.

[0046] Nun wird eine dritte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung anhand der Fig. 5a und Fig. 5b beschrieben. Wie bei der ersten und zweiten Ausführungsform umfasst die MEA der dritten Ausführungsform bevorzugt ein Zentralgebiet 18 aus elektrochemisch aktivem Material, Kohlenstoff- oder Graphitpartikeln und einem Ionomer. Jedoch können in dem Gebiet 18 andere katalytisch aktive Materialien als die, die bei der ersten Ausführungsform beschrieben wurden, verwendet werden. In dem Umfangsgebiet 20 können entweder Trägermaterialien ohne Katalysator mit derselben Beschaffenheit wie in Gebiet 18 verwendet werden, oder es können andere Partikel und Binder, wie bei der zweiten Ausführungsform beschrieben ist, verwendet werden. Die MEA der dritten Ausführungsform umfasst jedoch auch ein Dichtungsgebiet 20 benachbart des Umfangsgebiets 20 (in Fig. 5a gezeigt). Das Dichtungsgebiet 22 verhindert den Austritt gasförmiger Reaktanden von der Brennstoffzelle und besteht aus einem Harz, wie beispielsweise Polyvinylidenfluorid, das in einem Teil des Umfangsgebiets 20 dispergiert ist. Polyvinylidenfluorid ist ein thermoplastisches Harz, das mit der Handelsbezeichnung Kynar® von Elf Atochem vertrieben wird.

[0047] Obwohl der Zusatz des Dichtungsgebietes 22 den Austritt der gasförmigen Reaktanden von der Brennstoffzelle verhindert, sieht das Dichtungsgebiet

22 auch den Vorteil einer Steigerung der mechanischen Festigkeit wie auch Widerstandsfähigkeit der Ränder der MEA-Anordnung vor, so dass das ionenleitende Element 4 weiter vor Spannung und Durchstechen von den Gasdiffusionsmedien 10 und 12 bei Kompression in einem Brennstoffzellenstapel geschützt ist. Die Anodenelektrode 6 und Kathodenelektrode 8 umfassen jeweils poröse Kohlenstoff- oder Graphitpartikel wie auch einen Ionomerbinder und sind durch einen großen Porenvolumenanteil ($50 \pm 25\%$) gekennzeichnet, der das Entweichen der Reaktandengase ermöglichen kann. Der Zusatz des Dichtungsgebietes 22, das das Dichtungsmaterial, wie beispielsweise Kynar[®] umfasst, füllt diese verbleibenden Porenbereiche, wodurch eine erhöhte mechanische Festigkeit zusätzlich zu einer effektiveren Abdichtung der MEA 2 vor einem seitlichen Austritt der Reaktandengase vorgesehen wird.

[0048] Es sei zu verstehen, dass, obwohl Kynar[®] bevorzugt ist, jedes Harz verwendet werden kann, solange es eine niedrige Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten besitzt und gegenüber den meisten Chemikalien und Lösemitteln beständig ist. Ferner sollte das Harz, das gewählt werden kann, bis zu Temperaturen von größer als 150°C und bevorzugt größer als 200°C wärmebeständig sein, so dass es die raue Brennstoffzellenumgebung aushalten kann. Ein Beispiel eines derartigen Harzes, das verwendet werden kann, jedoch nicht als alleiniger Ersatz für Kynar[®] verstanden werden soll, ist ein Epoxydharz.

[0049] Des Weiteren kann, wie in Fig. 5b gezeigt ist, das Harz auch dazu verwendet werden, Ränder der Diffusionsmedien 10 und 12 zur Bildung einer Dichtung 54 zu beschichten. Die Beschichtung der Ränder der Diffusionsmedien mit der Dichtung 54 kann daher die Verwendung der Flächendichtungen 14 und 16 beseitigen. Es sei jedoch angemerkt, dass die Flächendichtungen 14 und 16 in Fig. 5b (obwohl keine Flächendichtungen 14 und 16 gezeigt sind) gegebenenfalls immer noch verwendet werden können.

[0050] Bei jeder der obigen Ausführungsformen kann das Zentralgebiet 18 wie auch das Umfangsgebiet 20 mit fein geteilten katalytischen Partikeln als Katalysator versehen sein, so dass das Gewichtsverhältnis der katalytischen Partikel zu Kohlenstoff- oder Graphitpartikeln des Umfangsgebiets 20 kleiner als das des Zentralgebiets 18 ist. Es ist offensichtlich, dass, wenn das Umfangsgebiet 20 keine Katalysatorpartikel enthält und das Zentralgebiet 18 mit Katalysator versehen ist, diese Bedingung erfüllt ist. Bei der Ausführungsform, bei der katalytische Partikel in beiden Gebieten enthalten sind, ist es vorzuziehen, dass das Gewichtsverhältnis von katalytischen Partikeln zu Kohlenstoffpartikeln in dem Zentralgebiet 18 größer als das in dem Umfangsgebiet 20 ist.

[0051] Nun wird ein Verfahren zum Herstellen einer

MEA 2 gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben. Um die Anode 6 und Kathode 8 der MEA herstellen zu können, werden mit Katalysator versehene Kohlenstoffpartikel vorbereitet und dann mit dem Ionomerbinder in Lösung mit einem Gusslösemittel kombiniert. Bevorzugt umfasst die Anode 6 und Kathode 8 1/3 Kohlenstoff oder Graphit, 1/3 Ionomer und 1/3 Katalysator. Bevorzugte Gusslösemittel sind von wässriger oder alkoholischer Beschaffenheit, jedoch können auch Lösemittel, wie beispielsweise Dimethyllessigsäure (DMAC) oder Trifluoressigsäure (TFA) verwendet werden.

[0052] Die Gusslösung wird auf eine Tafel aufgebracht, die zur Verwendung in einem Abziehplättchenverfahren geeignet ist, wobei die Tafel bevorzugt eine teflonierte Tafel ist. Die Tafel wird anschließend an ein ionenleitendes Element 4, wie beispielsweise eine PEM, heißgepresst. Die Tafel wird dann von dem ionenleitenden Element 4 abgezogen, und der mit Katalysator beschichtete Kohlenstoff oder Graphit bleibt als eine kontinuierliche Elektrode 6 oder 8 eingebettet, wodurch die MEA 2 vollständig gebildet wird.

[0053] Um die Elektroden 6 und 8 herzustellen, die ein zentrales Gebiet 18 und ein Umfangsgebiet 20 umfassen, können zwei Gusslösungen verwendet werden. Insbesondere wird eine erste Gusslösung auf die Tafel aufgebracht, die für ein Abziehplättchenverfahren geeignet ist, um das Zentralgebiet 18 der Elektrode 6 oder 8 zu bilden. Die erste Gusslösung besitzt einen vorbestimmten Gehalt an katalytischen Partikeln, die darin enthalten sind. Eine zweite Gusslösung wird anschließend auf die Tafel als ein Umfangsgebiet 20 aufgebracht, das das Zentralgebiet 18 um den Umfang herum einrahmt. Die zweite Gusslösung besitzt auch einen vorbestimmten Gehalt an katalytischen Partikeln. Gemäß der vorliegenden Erfindung besitzt die zweite Gusslösung einen Gehalt an katalytischen Partikeln, der kleiner als der der ersten Gusslösung ist, oder sie braucht überhaupt keinen Katalysator enthalten. Die Tafel wird anschließend an ein ionenleitendes Element 4, wie beispielsweise eine PEM, heiß gepresst und dann von dem ionenleitenden Element 4 abgezogen, wobei das Zentralgebiet 18 und die Umfangsgebiete 20 eingebettet zurückbleiben und damit die MEA 2 vollständig geformt wird. Bei einer alternativen Ausführungsform wird die Elektrode an der Membran oder an einer Schicht der Diffusionsmedien ausgebildet.

[0054] Die zweite Gusslösung wird direkt nach einem Aufbringen der ersten Gusslösung aufgebracht, so dass die erste Gusslösung noch nicht vollständig getrocknet ist oder sich verfestigt hat. Das Aufbringen der Gusslösungen auf diese Weise stellt sicher, dass glatte kontinuierliche Elektroden 6 und 8 an dem ionenleitenden Element 4 ausgebildet werden, so dass keine Uneinheitlichkeit in den Elektroden 6 und 8 vor-

handen ist. Ferner erlaubt ein Aufbringen der Gusslösungen auf diese Weise, dass ein Gefälle zwischen dem Zentralgebiet 18 und dem Umfangsgebiet 20 der Elektrode 6 oder 8 gebildet wird. Bei einer Abwandlung des obigen Verfahrens kann es vorzuziehen sein, die erste und zweite Gusslösung im Wesentlichen gleichzeitig aufzubringen.

[0055] Bezüglich eines Verfahrens zum Herstellen einer MEA gemäß der dritten Ausführungsform, die das Dichtungsgebiet 22 umfasst, soll die vorliegende Erfindung nicht auf ein bestimmtes Verfahren zum Aufbringen des Dichtungsgebietes 22 beschränkt sein. Beispielsweise kann das Dichtungsgebiet 22 auf das Umfangsgebiet 20 aufgestrichen oder aufgespritzt werden, wobei es dabei die verbleibenden Porengebiete füllen kann. Auch kann das Dichtungsmaterial 22 in der zweiten Gusslösung enthalten sein.

[0056] Ein Haltbarkeitsexperiment, das eine MEA gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung (**Fig. 1**) mit einer MEA nach dem Stand der Technik (**Fig. 2**) vergleicht, wird nun beschrieben. Bei dem Haltbarkeitsexperiment wurde das durchschnittliche Zellenpotential über die Zeit für sowohl die MEAs der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als auch der MEA nach dem Stand der Technik gemessen.

[0057] Der Haltbarkeitstest wurde bei beschleunigten Hochtemperaturbedingungen (Relative Feuchte_{Anode/Kathode}: 75/50, 200 kpa(g), T_{Stapel}: 95°C) durchgeführt. Bei jeder MEA wurde eine PEM verwendet, die aus einer 25 µm dicken Membran in der Form einer 1100 EW (Äquivalentgewicht) Membran bestand (stranggepresstes Nafion 111 in der Sulfonylfluoridform wurde bei DuPont bezogen und durch IonPower, Inc. ionengetauscht). Diese Membranen (weiter als N111 beschrieben) wurden auf Grundlage von Daten früherer Tests gewählt, die zeigten, dass die N111-Membrane hinsichtlich der Haltbarkeit die schwächsten waren. Somit wird, wenn durch den verbesserten Aufbau der vorliegenden Erfindung mit einer schwächeren Membran eine Haltbarkeit erreicht wird, eine robustere Membran eine noch größere Wahrscheinlichkeit einer erhöhten Haltbarkeit aufweisen.

[0058] In **Fig. 6** ist zu sehen, dass die MEA 24 nach dem Stand der Technik bei etwa 45 Stunden ein niedrigeres Leerlaufzellenpotential aufwies. Der Abfall des Zellenpotentials für die MEA 24 nach dem Stand der Technik kann auf ohmsche Kurzschlüsse zurückgeführt werden, die sich in der MEA 24 entwickeln. Diese Kurzschlüsse entwickeln sich, wenn die Membran 30 durch die porösen Fasern der Gasdiffusionsmedien 38 und 40 durchstoßen wird und die Membran 30 aufgrund der Kompression der MEA 24 gedehnt wird. Zu einem späteren Zeitpunkt (ca. 80 Stunden) entwickeln sich Nadellöcher in der Membran

30, die sich mit der Zeit verschlimmern und zu einem Ausfall der MEA führen.

[0059] Ein Vergleich von Leerlaufpotentialen (OCV) bei gleichen Reaktandendrücken gegen Leerlaufpotentiale mit einem Anoden-(H₂)-Druck, der höher als der Kathoden-(Luft)-Druck ist, gibt einen bemerkenswerten Einblick in die Nadellochbildung. Wenn das Leerlaufpotential mit einem Druckunterschied im Vergleich zu einem Leerlaufpotential mit gleichen Drücken abgefallen ist, gibt dies an, dass eine erhebliche H₂-Durchquerung, d.h. Nadellochbildung, vorhanden ist. Wie am besten in **Fig. 6** zu sehen ist, entwickeln sich ernsthafte Nadellöcher in der Membran 30 nach dem Stand der Technik bei etwa 80–90 Stunden. Im Gegensatz dazu weist die MEA 2 gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein gesundes Zellenpotential bis zu 175 Stunden auf, woraufhin ein Ausfall der Flächendichtung (Durchbrechen der Membran an dem Rand der Flächendichtung) auftrat, was in einer optimierten Brennstoffzellenausstattung nicht auftreten würde.

[0060] Bei Beendigung des Experimentes wurde sowohl die MEA 24 nach dem Stand der Technik als auch die MEA 2 gemäß der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auseinander gebaut. Die MEA 24 nach dem Stand der Technik besaß einen ernsthaften Nadellochschaden an den Elektroden-Membran- und Diffusionsmedien-Membran-Rändern. Die MEA 2 der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der die Elektroden 6 und 8 ausgedehnt wurden, so dass sie die Membran 4 bedeckten und stützten, besaß keinen offensichtlichen Schaden. Jeder Ausfall der MEA 2 trat lediglich an dem Rand der Flächendichtung auf und würde in einer optimierten Brennstoffzellenausstattung nicht auftreten. Somit ist es offensichtlich, dass der verbesserte MEA-Aufbau der vorliegenden Erfindung einen gesteigerten Schutz und eine gesteigerte Abstützung der Membran vorsieht.

[0061] Wie zu sehen ist, sieht die Erfindung eine Membranelektrodenanordnung vor, bei der die Elektrode eine Umfangsausdehnung besitzt, die bevorzugt zumindest so groß wie die der Membran und bevorzugt im Wesentlichen kontinuierlich ist, um so Schwierigkeiten mit dem Gelenkeffekt und Schwierigkeiten mit stufenartigen Höhenunterschieden zu vermeiden, wie unter Bezugnahme auf **Fig. 2** beschrieben wurde. Bevorzugt besitzt die Elektrode der vorliegenden Erfindung eine Hauptoberfläche, die zumindest so groß ist wie die Hauptoberfläche der Membran, die diese trägt, oder sich im Wesentlichen mit den gleichen Abmaßen wie der Hauptoberfläche der Membran erstreckt. Bei dieser Anordnung dient die Elektrode dazu, ein Biegen der Membran zu minimieren, indem der Gelenkeffekt, der bisher auf der Basis einer Uneinheitlichkeit zwischen Schichten vorhanden war, und Höhendifferenzen zwischen Schichten

vermieden werden, was zu einer nicht gleichförmigen Kompression wie auch einem Kompressionskriechen der Membran geführt hat.

[0062] Die Elektrode der vorliegenden Erfindung wird geeignet durch herkömmliche Mittel gegossen, um einen Elektrodenfilm zu bilden. In den elektrochemisch aktiven Gebieten des Elektrodenfilms katalysieren Katalysatorpartikel eine elektrochemische Reaktion zwischen Brennstoff und einem Oxidationsmittel. In Umfangsgebieten des Filmes benachbart des aktiven Bereichs ist der Katalysatorgehalt kleiner, oder derartige Umfangsbereiche besitzen im Wesentlichen keinen Katalysator. Der Begriff "Katalysatorgehalt" betrifft weniger Katalysator pro Gewichtseinheit an gegossenem Filmgebiet oder weniger Gewichtsverhältnis von Katalysatorpartikeln zu Kohlenstoffpartikeln. In jedem Fall ist die Katalysatorbeladung in dem aktiven Bereich relativ hoch, und die Katalysatorbeladung in dem nicht aktiven Umfangsbereich ist niedrig oder im Wesentlichen Null. Bevorzugt wird der kontinuierliche Film durch Aufbringen eines ersten Gusslösemittels, das eine hohe Katalysatorbeladung besitzt, und eines zweiten Gusslösemittels, das keinen Katalysator besitzt, gebildet, wobei die zweite Gusslösung vor einem vollständigen Trocknen der ersten Gusslösung, um einen Film zu formen, oder einem Härten der Gusslösung aufgebracht wird. Damit wird überall ein kontinuierlicher Film mit im Wesentlichen gleichwertiger Höhe gebildet, der ein Gefälle der Katalysatorbeladung von dem aktiven Bereich zu dem Umfangsbereich aufweist. Ferner kann abhängig von dem Grad, mit dem die erste Gusslösung gehärtet wird, bevor die zweite Gusslösung aufgebracht wird, ein Grenzflächenbereich zwischen dem aktiven Gebiet und dem Umfangsgebiet ausgebildet werden, der einen Zwischenkatalysatorgehalt aufweist, der an dem entfernten Rand des Umfangsbereiches im Wesentlichen auf Null abfällt.

[0063] Die vorliegende Erfindung ist lediglich beispielhafter Natur, und somit sind Abwandlungen, die nicht von der Grundidee der Erfindung abweichen, als innerhalb des Schutzzumfanges der Erfindung anzusehen. Derartige Abwandlungen sind nicht als Abweichung vom Schutzzumfang der Erfindung zu betrachten.

Zusammenfassung

[0064] Eine Membranelektrodenanordnung umfasst ein ionenleitendes Element und eine Elektrode, wobei die Elektrode eine glatte kontinuierliche Schicht ist, die das ionenleitende Element vollständig bedeckt und stützt. Die Elektrode umfasst ferner ein Zentralgebiet und ein Umfangsgebiet, wobei ein Gefälle von elektrochemisch aktivem Material zwischen dem Zentralgebiet und dem Umfangsgebiet vorhanden ist, so dass ein Gehalt des elektrochemisch aktiven Materials in dem Zentralgebiet größer als in dem

Umfangsgebiet ist.

Patentansprüche

1. Anordnung für eine Brennstoffzelle, mit:
einer ionenleitenden Membran mit einer Hauptfläche;
einer Elektrode benachbart der Hauptfläche mit einer Umfangsausdehnung, die im Wesentlichen gleich der der Hauptfläche ist, wobei die Elektrode ein Zentralgebiet und ein Umfangsgebiet umfasst;
wobei das Zentralgebiet einen Binder und eine erste Gruppe von Partikeln umfasst und das Umfangsgebiet einen Binder und eine zweite Gruppe von Partikeln umfasst, und
wobei die erste Gruppe von Partikeln mit Katalysator versehen ist und die zweite Gruppe von Partikeln keinen Katalysator aufweist oder einen Katalysatorgehalt aufweist, der kleiner als der Katalysatorgehalt der ersten Gruppe von Partikeln ist.

2. Anordnung nach Anspruch 1, wobei die mit Katalysator versehenen Partikel mit Katalysator versehene Kohlenstoffpartikel sind und der Binder der Zentral- und Umfangsgebiete gleich ist.

3. Anordnung nach Anspruch 2, wobei die Kohlenstoffpartikel eine Partikelgröße von gleich oder kleiner als 15 µm besitzen.

4. Anordnung nach Anspruch 2, wobei der Katalysator aus der Platin, Palladium, Titan, Ruthenium, Rhodium, Wolfram, Zinn, Molybdän und deren Legierungen umfassenden Gruppe gewählt ist.

5. Anordnung nach Anspruch 1, wobei das Zentralgebiet und das Umfangsgebiet jeweils eine im Wesentlichen ähnliche mechanische Abstützung für das ionenleitende Element vorsehen, wodurch ein Biegen der Membran minimiert wird.

6. Anordnung nach Anspruch 1, ferner mit einem elektrisch leitenden Element benachbart der Elektrode, wobei das elektrisch leitende Element ein Gasdiffusionsmedium ist, das aus der Kohlenstoffgewebe, Kohlenstoffschaum und Kohlenstoffpapier umfassenden Gruppe gewählt ist.

7. Anordnung nach Anspruch 1, wobei das Umfangsgebiet wärmeleitend ist.

8. Anordnung nach Anspruch 1, wobei die Elektrode in der Form einer kontinuierlichen Schicht vorgesehen ist und das Umfangsgebiet das Zentralgebiet umschließt.

9. Anordnung nach Anspruch 5, wobei das Umfangsgebiet einen Kontakt zwischen dem elektrisch leitenden Element und der Membran minimiert.

10. Anordnung nach Anspruch 1, wobei das Um-

fangsgebiet elektrisch leitend ist.

11. Anordnung nach Anspruch 2, wobei die Membran ein polymeres Ionomer umfasst, das dem Binder der Zentral- und Umfangsgebiete entspricht.

12. Membranelektrodenanordnung mit:
einer ionenleitenden Membran mit einer Hauptfläche;
einer Elektrode an der Hauptfläche, wobei die Elektrode eine kontinuierliche Schicht definiert, die die Membran stützt, und ein Zentralgebiet und ein Umfangsgebiet umfasst; und
wobei ein Gefälle von elektrochemisch aktivem Material zwischen dem Zentralgebiet und dem Umfangsgebiet vorhanden ist, so dass ein Gehalt des elektrochemisch aktiven Materials in dem Zentralgebiet größer als in dem Umfangsgebiet ist.

13. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 12, wobei die Elektrode eine Bewegung der Membran beschränkt.

14. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 12, wobei die Elektrodenschicht ferner ein Dichtungsgebiet außerhalb des Umfangsgebietes umfasst, wobei die Zentral-, Umfangs- und Dichtungsgebiete gemeinsam die kontinuierliche Schicht bilden und eine kontinuierliche, konsistente mechanische Abstützung für die Membran vorsehen, wodurch ein Biegen der Membran minimiert wird.

15. Membranelektrodenanordnung nach Anspruch 12, ferner mit einem elektrisch leitenden Element benachbart der Elektrode, wobei die Elektrodenschicht das elektrisch leitende Element von dem ionenleitenden Element beabstandet hält.

16. Anordnung für eine Brennstoffzelle, mit:
einer Protonenaustauschmembran mit einer ersten Fläche und einer zweiten Fläche;
einer Anodenelektrode, die an der ersten Fläche angeordnet ist;
einer Kathodenelektrode, die der Anode entgegengesetzt ist und an der zweiten Fläche angeordnet ist;
Gasdiffusionsmedien, die an der Anode und Kathode angeordnet sind,
wobei die Anodenelektrode und die Kathodenelektrode jeweils ein Zentralgebiet und ein Umfangsgebiet umfassen;
wobei das Zentralgebiet ein elektrochemisch aktives Material umfasst; und
das Umfangsgebiet ein wärmeleitendes Material und ein Dichtungsmaterial umfasst; und
wobei die Anode und die Kathode jeweils in der Form kontinuierlicher Schichten vorgesehen sind, die die Protonenaustauschmembran stützen, ein Biegen der Membran minimieren und die Gasdiffusionsmedien an einem Kontakt mit der Protonenaustauschmembran hindern.

17. Anordnung nach Anspruch 17, wobei das elektrochemisch aktive Material eine Vielzahl von mit Katalysator beschichteten Partikeln umfasst, die in einem Ionomer dispergiert sind.

18. Anordnung nach Anspruch 17, wobei das wärmeleitende Material eine Vielzahl von in einem Ionomer dispergierten Partikeln umfasst.

19. Anordnung nach Anspruch 20, wobei das wärmeleitende Material ebenfalls elektrisch leitend ist.

20. Anordnung nach Anspruch 17, wobei das Dichtungsmaterial ein thermoplastisches Harz ist.

21. Anordnung nach Anspruch 1, wobei das wärmeleitende Material benachbart des Zentralgebietes vorgesehen ist und das Dichtungsmaterial sich außerhalb des wärmeleitenden Materials befindet.

22. Verfahren zum Herstellen einer Elektrode für eine Membranelektrodenanordnung, umfassend, dass:

eine erste Gusslösung auf ein erstes Gebiet an einer Oberfläche eines Substrats aufgebracht wird, wobei die erste Gusslösung Kohlenstoffpartikel und ein Ionomer umfasst;

eine zweite Gusslösung auf ein zweites Gebiet der Oberfläche des Substrats aufgebracht wird, wobei die zweite Gusslösung Kohlenstoffpartikel und ein Ionomer umfasst;

wobei das erste Gebiet ein zentral angeordnetes Gebiet an der Oberfläche des Substrats ist und das zweite Gebiet sich außerhalb des zentral angeordneten Gebietes an der Oberfläche des Substrats befindet;

wobei die erste Lösung einen Katalysator umfasst und die zweite Lösung einen geringeren Katalysatorgehalt als die erste Lösung umfasst; und
jede der aufgetragenen Lösungen getrocknet wird, um einen kontinuierlichen Elektrodenfilm zu bilden.

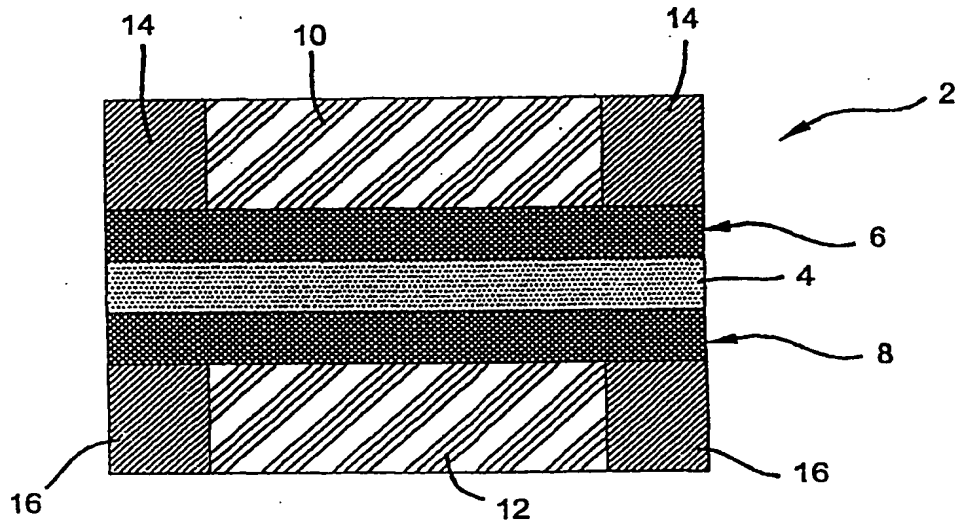
23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die zweite Gusslösung aufgebracht wird, bevor die erste Gusslösung zu einem Film getrocknet ist.

24. Verfahren nach Anspruch 22, wobei die zweite Lösung keinen Katalysator enthält.

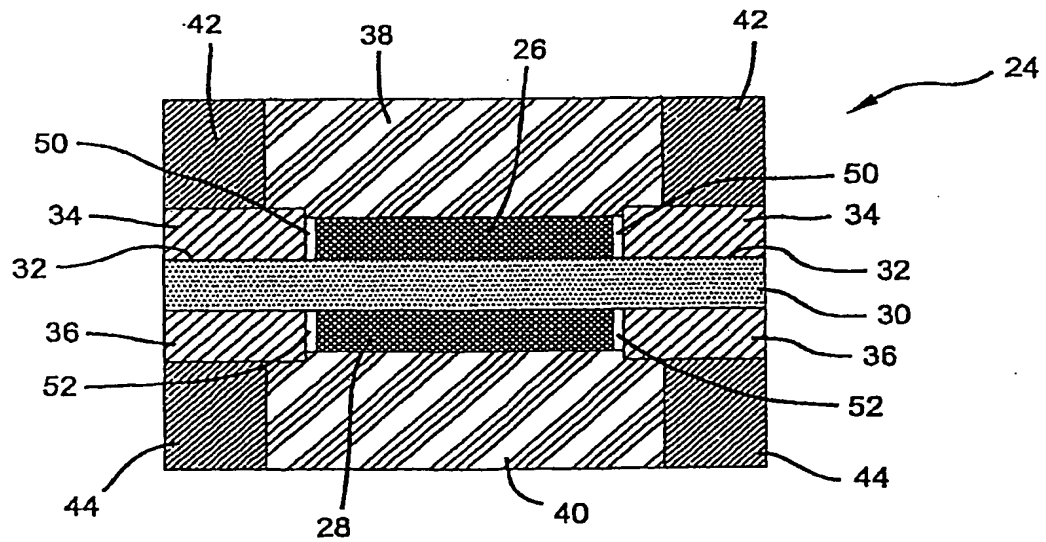
25. Verfahren nach Anspruch 22, wobei das Substrat eine ionenleitende Membran ist.

26. Verfahren nach Anspruch 22, wobei der kontinuierliche Elektrodenfilm von dem Substrat entfernt und anschließend an eine ionenleitende Membran gepresst wird, wodurch eine Membranelektrodenanordnung gebildet wird.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

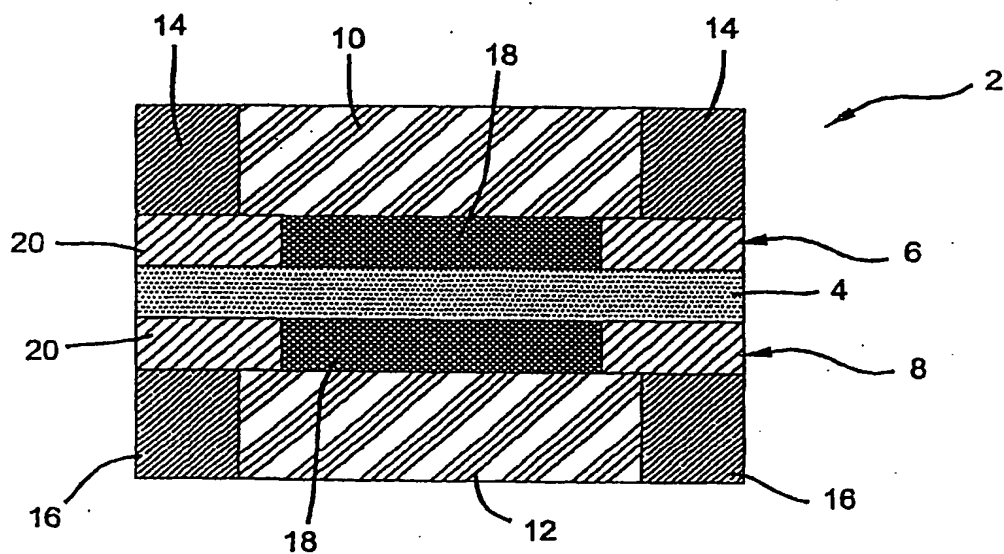


Figur 1

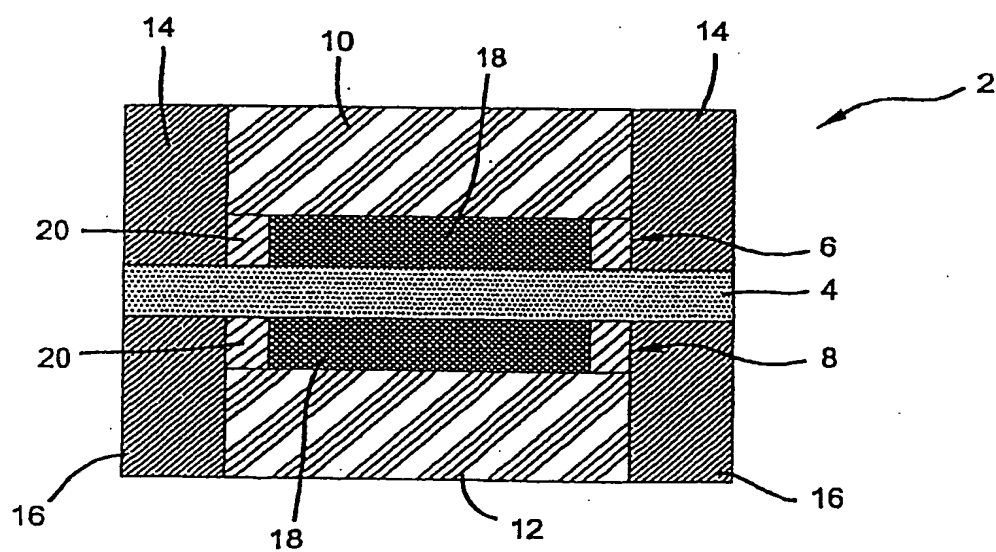


Figur 2

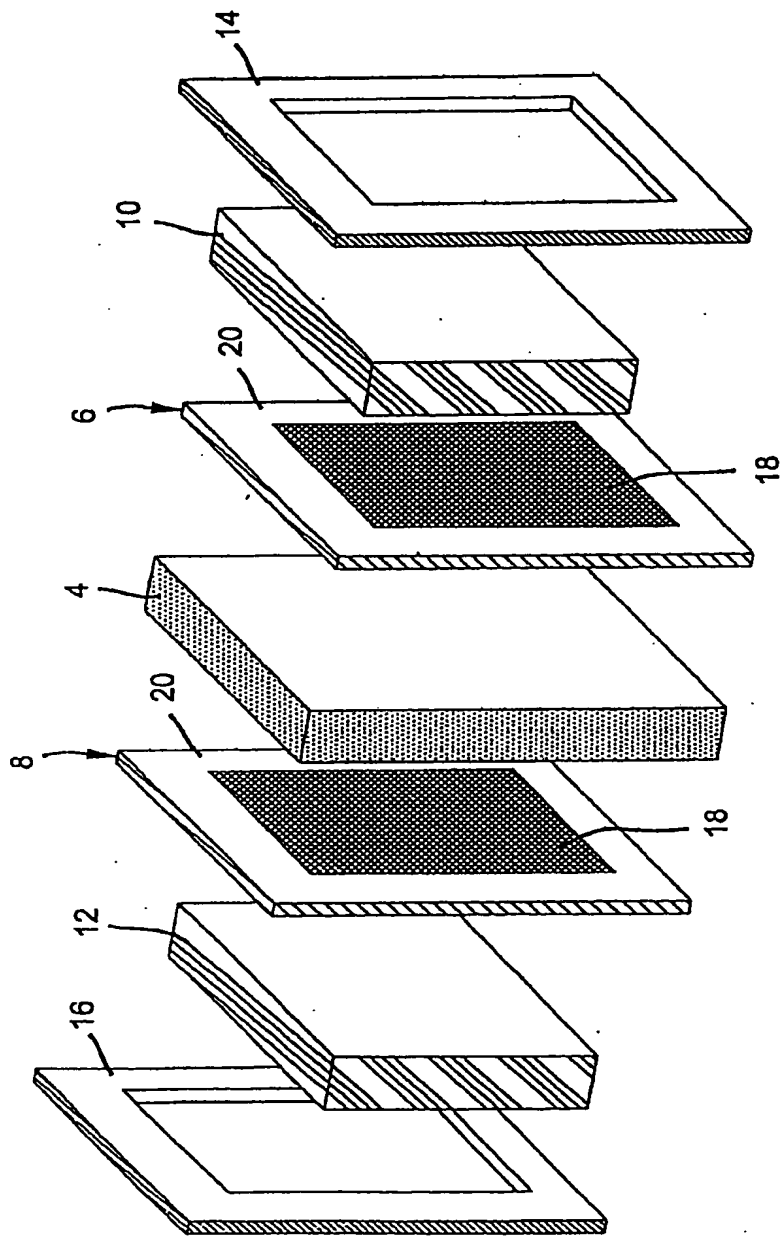
STAND DER TECHNIK



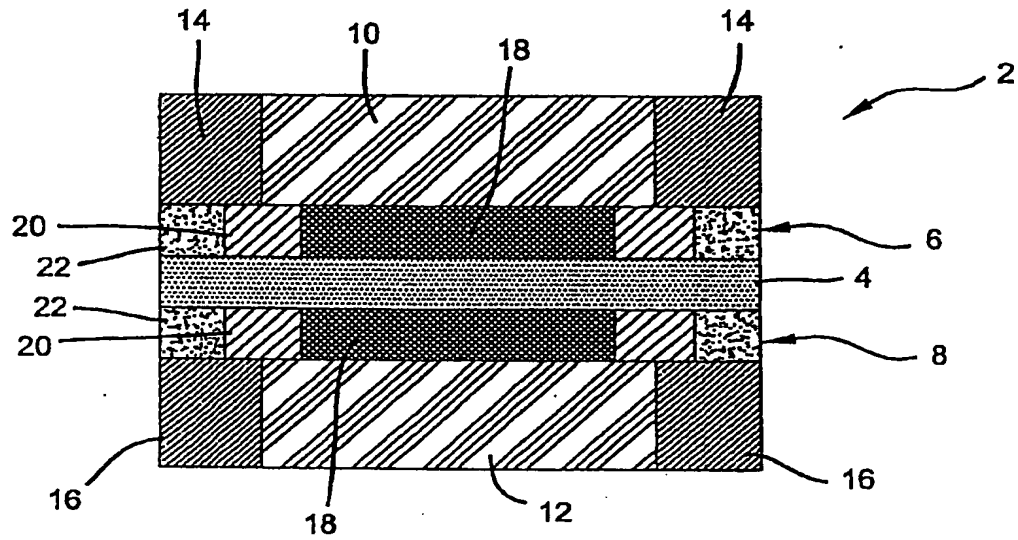
Figur 3a



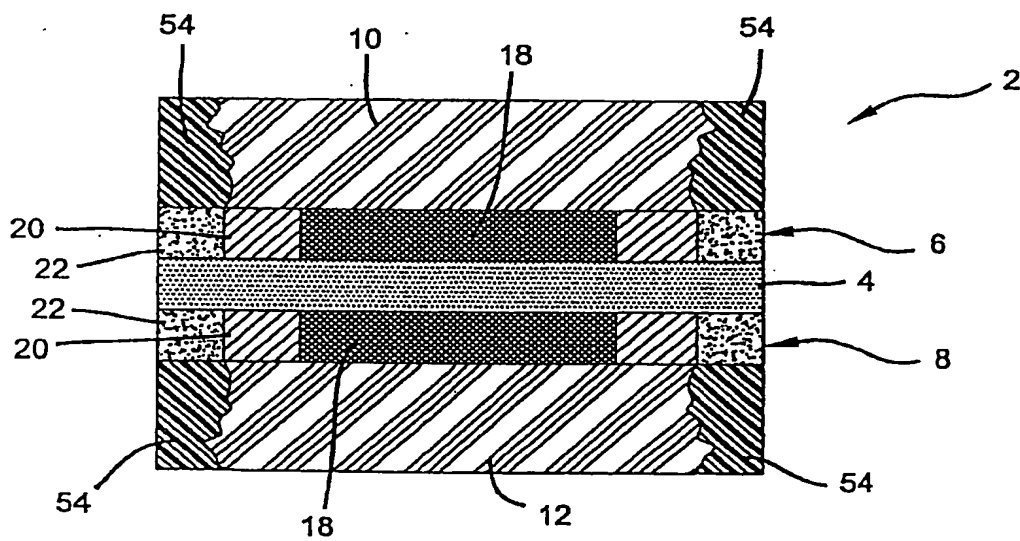
Figur 3b



Figur 4

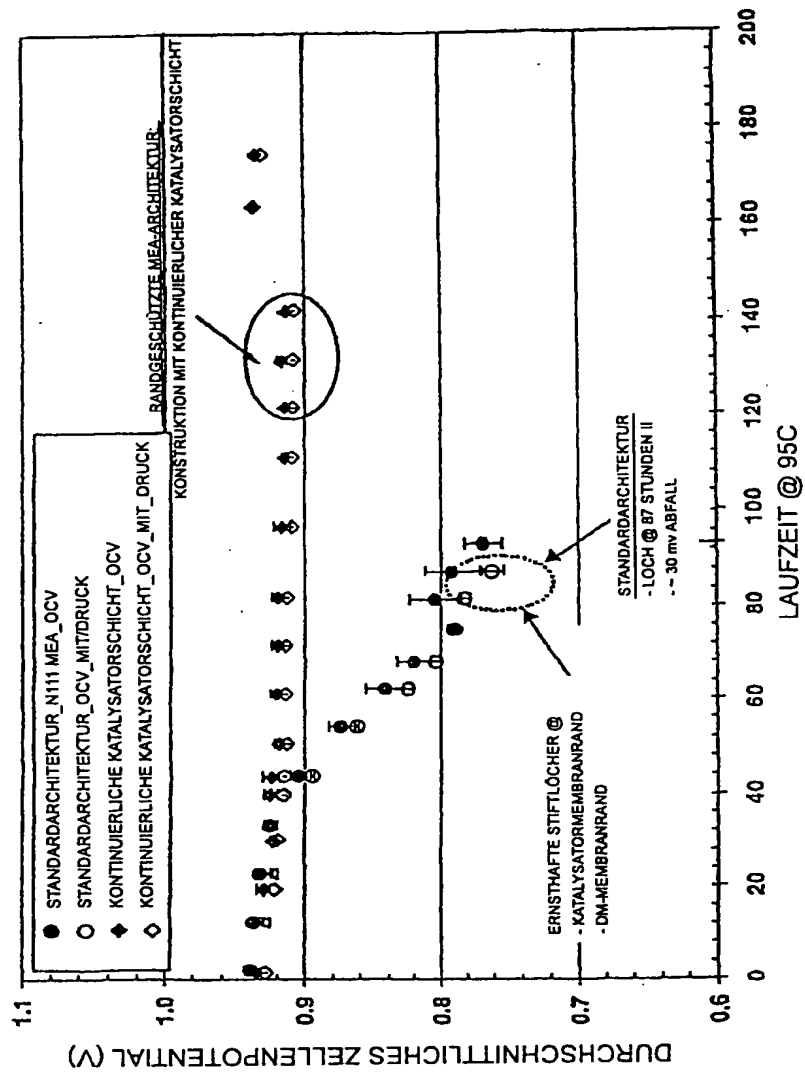


Figur 5a



Figur 5b

HALTBARKEITSTEST: STANDARDARCHITEKTUR GEGENÜBER
 RANDGESCHÜTZTER ARCHITEKTUR
 $T_{\text{zelle}} = 95^{\circ}\text{C}$, RELATIVE FEUCHTE_{ANDEKATRODE} = 75/50 %, 200 kpa(gg),
 2,0/2,0 STÖCHIOMETRIE



FIGUR 6 VERGLEICH DER HALTBARKEIT VON MEA-ARCHITEKTUREN (STANDARD GEGENÜBER RANDGESCHÜTZTER)